Untersuchungen

über die

Dissoziation einiger kristallwasserhaltigen Salze.

—○—

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

Hohen Philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Hermann Bolte

aus **Rinteln a. W.**

ACAD. LUGD BAT BIBL.

Halle a. S.

Druck von Otto Hendel

1912.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. E. Dorn.

Meinen lieben Eltern.

Inhalts-Verzeichnis.

I. Einleitung 7
II. Beschreibung des Apparates 10
III. Durchführung der Versuche 11
IV. Untersuchungen über
1. Mangansulfat 13
2. Magnesiumsulfat 18
3. Kaliumhydroxyd 25
4. Carnallit und Kainit 31
V. Ergebnisse 34
VI. Zusammenfasssung der Resultate 39

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0116

I. Einleitung.

Unter der Dissoziationsspannung kristallwasserhaltiger Salze versteht man die Dampftension, die denselben eigentümlich ist, gleichviel ob das Salz noch sämtliches Kristallwasser enthält oder ein Teil ihm bereits auf irgend eine Weise entzogen ist. Infolge des Aufschlusses, den diese Dissoziationsspannungen über den molekularen Aufbau der kristallwasserhaltigen Salze geben, wurden schon frühzeitig von mehreren Forschern Untersuchungen über dieselben nach verschiedenen Methoden angestellt.

Nach den Angaben früherer Beobachter war anzunehmen, dass ein System, bestehend aus mehreren Hydraten und Wasserdampf, letzteren mit einer konstanten Dampfspannung, die dem höchsten Hydrat entspricht, abgibt und dass bei allmählichem Wasserentzug an der Grenze zweier Hydrate nur eine sprungweise Aenderung der Dissoziationsspannung eintritt. Eine solche habe ich auch in einigen Fällen beobachtet, in einem Falle dagegen nimmt beim Uebergang zu einem wasserärmeren Hydrat die Dissoziationsspannung nach meinen Beobachtungen kontinuierlich ab.

Eine kritische Uebersicht über die bis zum Jahre 1877 angestellten Versuche und über die thermodynamischen Beziehungen hat A. H. Pareau[1]) zu Beginn seiner Abhandlung gegeben. P. C. F. Frowein[2]) stellt Beobachtungen über die Dissoziationsdrucke nur einer Hydratstufe bei verschiedenen Temperaturen an und findet Beziehungen zwischen diesen Dampfspannungen und der Bindungswärme des Kristallwassers. Die Vermutung Froweins, dass die Spannung ausser einer sprungweisen Aenderung noch eine kleine kontinuierliche Abnahme bei jedem Verlust von Kristallwasser erfährt,

[1]) Pareau, Wied. Ann. I, 39. 1877.
[2]) Frowein, Z.-S. f. Phys. Chem. I, 1. 1887.

findet J. L. Andreae[1]) auf Grund seiner genauen Beobachtungen nach der, von ihm dynamisch genannten, Wägemethode nicht bestätigt. Müller-Erzbach[2]) und C. R. Schulze[3]) nehmen eine systematische Entwässerung der kristallwasserhaltigen Salze vor, jedoch nach einer Methode, die nicht ganz einwandfrei ist. Da nämlich die barometrische Messungsmethode der Dampfdrucke mit sehr erheblichen Schwierigkeiten verknüpft ist, glaubt Müller-Erzbach dieselben durch Bestimmung der relativen Dampfspannung — er versteht hierunter das Verhältnis der Dampfspannung eines Hydrates zu der reinen, unverbundenen Wassers — umgehen zu können. Bei dieser indirekten Messung des Dissoziationsdruckes verwendet er zwei Glasröhrchen von gleichem Querschnitt und gleicher Länge, die an einem Ende zu Kugeln ausgeblasen sind. Die eine der Röhren wird mit dem zu untersuchenden Salz, die andere mit reinem Wasser gefüllt und beide in ein Glasgefäss gehängt, dessen Boden mit konzentrierter Schwefelsäure bedeckt ist. Das Verhältnis der Gewichtsverluste der beiden Röhren, die von Zeit zu Zeit gewogen werden, gibt nach M.-E. die relative Dampfspannung, aus der man nach den bekannten Dampfdrucken des reinen Wassers leicht die absolute der Hydrate berechnen kann. Schulze hat nach derselben Methode ausführlich $Zn\,SO_4 + 7\,H_2O$ in verschiedenen Modifikationen untersucht und nachgewiesen, dass diese Methode von Müller-Erzbach durchaus ungenaue Resultate liefert und zur Bestimmung der relativen Dampfspannung in keiner Weise verwertet werden kann. Zu diesem Ergebnis gelangt er, indem er Glasröhren von verschiedenen Durchmessern benutzt und die Salze einmal in pulverförmigem Zustande, dann als unverletzte Kristalle untersucht. Insbesondere zeigt sich nach seinen eingehenden Beobachtungen, dass die relativen Dampfspannungen der unverletzten Kristalle grösser sind als die der pulverisierten Substanzen unter sonst gleichen

---

[1]) Andreae, Z.-S. f. Phys. Chem. VII, 241. 1891.

[2]) Müller-Erzbach, Wied. Ann. XXIII, 607. 1884; XXV, 357.; XXVI, 409.

[3]) Schulze, Wied. Ann. XXXI, 204. 1887.

Bedingungen. Daraus würde folgen, dass die Hydrate als Kristalle eine grössere absolute Dissoziationsspannung besässen als in pulverisiertem Zustande, was nach meinen Beobachtungen jedoch nicht der Fall ist. Auf die Ursache dieses falschen Resultates von Schulze werde ich später zu sprechen kommen.

Bei den Zeolithen nehmen die Dissoziationsspannungen kontinuierlich mit der Wasserentziehung ab, wie G. Tammann[1]) nach einem von van Bemmelen[2]) angegebenen Verfahren festgestellt hat. Hierzu brachte er die Substanzen in kleinen Glaseimerchen über Schwefelsäurelösungen verschiedener Konzentration und bestimmte von Zeit zu Zeit die Gewichtsverluste. Aus den bekannten Tensionen der Schwefelsäurelösungen ergaben sich die Dissoziationsspannungen der Substanzen und aus den Gewichtsverlusten der Glaseimerchen die Wasserabgabe.

In der vorliegenden Arbeit sind einige Salzhydrate systematisch entwässert unter stetiger Beobachtung der Maximaltensionen; dem Uebergang von einem wasserreichen zu einem wasserärmeren Hydrat wurde bei der Untersuchung besondere Beachtung geschenkt.

---

[1]) Tammann, Z.-S. f. Phys. Chem. XXVII, 323. 1898.
„ Wied. Ann. LXIII, 16. 1897.
[2]) v. Bemmelen, Z.-S. f. anorg. Chem. XIII, 233. 1896.

II. Beschreibung des Apparates.

Nach den Angaben des Herrn Prof. Dr. E. Dorn wurde aus Glasrohr von ungefähr 1 cm Durchmesser ein Apparat angefertigt, wie ihn Figur 1 darstellt. Das Gefäss S, das zur Aufnahme der zu untersuchenden Substanz dient, ist mit einem Quecksilberschliff an das Rohrsystem angesetzt, kann daher leicht abgenommen und gefüllt werden. M ist ein Quecksilbermanometer. Das Gefäss P, dessen Hals mit einem Oelschliff versehen war, enthält trockenes Phosphorpentoxyd zur Absorption des Wasserdampfes. Bei K konnte der Apparat an eine Wasserstrahlpumpe bezw. an eine Sprengelsche Quecksilberluftpumpe angeschlossen werden. Das Gefäss S tauchte in ein Wasserbad W, welches durch ein Rührwerk und einen Thermoregulator mit Chlorcalciumlösung auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Mit diesem Apparat wurden einige Vorversuche gemacht, deren Ergebnisse ich in der vorliegenden Arbeit nicht mitgeteilt habe. Aus denselben ergab sich, dass es zweckmässiger wäre, den Apparat noch zu vereinfachen und so umzugestalten, dass er ganz in das Wasserbad eingetaucht werden konnte. Denn die geringen Temperaturschwankungen im Zimmer genügten doch, um eine genaue und konstante Druckeinstellung zu verhindern. Die vorliegenden Versuche wurden alle nach dieser neuen Anordnung — Fig. 2 — angestellt. Der Apparat wurde zwecks Ablesen des Druckes bis an den Hahn A in ein schmales Gefäss aus Kupferblech getaucht, dessen zwei gegenüberliegende Seiten aus Spiegelglas waren. Das Gefäss war mit Wasser gefüllt, das ebenfalls durch einen Thermoregulator auf konstanter Temperatur gehalten wurde. Vor jeder Druckablesung wurde der Apparat so gestellt, dass die durch die beiden Manometerschenkel bestimmte Ebene den Spiegelglasscheiben genau parallel war, um möglichst jeden Beobachtungs-

fehler zu vermeiden, der durch die ungleiche Dicke der von den Lichtstrahlen durchsetzten Wasserschicht und den Brechungskoeffizienten des Wassers hervorgerufen werden könnte. Die Manometereinstellung wurde mit einem Kathetometer-Mikroskop beobachtet, das auf einem vertikal verstellbaren Glastischchen ruhte. Drucke unter 7 mm wurden direkt an einer Zehntelmillimeterskala abgelesen, die sich im Mikroskop befand, grössere Drucke an einer Glasskala, die, den Manometerschenkeln genau parallel, dicht vor denselben angebracht war. Die in den Tabellen angegebenen Drucke sind Mittelwerte aus je 5—10 Ablesungen; die grösste beobachtete Differenz der am stärksten divergierenden Werte betrug bei 10 Ablesungen desselben Druckes 0,09 mm, in der Regel differierten die Werte um 0,02—0,04 mm. Die hintere Glasscheibe des Wasserbadgefässes war mit weissem Seidenpapiere belegt, um diffuses Licht einfallen zu lassen, die untere Hälfte jedoch bis zur Horizontalebene des abzulesenden Meniskus mit schwarzem Papiere. Hierdurch war eine sehr genaue Einstellung auf den Meniskus möglich.

Die Temperaturen wurden an einem in Zehntelgrade geteilten und vorher geeichten Quecksilberthermometer abgelesen. Die Temperaturschwankungen sind kleiner als 0,1° C.

III. Durchführung der Versuche.

Nachdem die Hähne und Schliffe gut eingefettet und eingesetzt waren, wurde der Apparat unter Zwischenschaltung eines Phosphorpentoxydrohres mit der Quecksilberluftpumpe evakuiert, einige Zeit in ein Wasserbad von hoher Temperatur gesetzt, dann abermals evakuiert, um auch die an den Glaswänden kondensierte Luft zu entfernen. Auf diese Weise wurde ein Vakuum erreicht, in dem noch ein Druck von 0,00 bis 0,02 mm Hg herrschte. Dann wurde der Apparat in das Wasserbad gestellt und von Zeit zu Zeit die Manometereinstellungen abgelesen. In einem Zeitraum von 3 bis 4 Wochen änderte sich der Druck nicht, es war also durch die

Hähne bezw. Schliffe keine Luft eingedrungen. Da in so kurzer Zeit eine Versuchsreihe nicht beendigt werden konnte, erfordern die Hähne eine sorgfältige Beobachtung und Behandlung. Sowie zu befürchten war, dass ein Hahn undicht wurde, nahm ich denselben nach der nächsten konstanten Druckeinstellung ab, reinigte ihn schnell mit Alkohol und Aether und evakuierte den ganzen Apparat wieder.

Nach diesen Vorversuchen wurde das Gefäss S mit einer kleinen, gewogenen Menge der zu untersuchenden Substanz gefüllt und das Gewicht des mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Gefässes P, das sorgfältig verschlossen war, festgestellt. Darauf wurde der Apparat zunächst mit einer Wasserstrahlpumpe, dann mit einer Sprengelschen Quecksilberluftpumpe evakuiert. Die Wasserstrahlpumpe hatte den Zweck, das Evakuieren möglichst zu beschleunigen, um dem Salz durch langes Pumpen nicht zu viel Wasser zu entziehen. War nur noch ein Luftdruck von 0,00—0,02 mm Hg vorhanden, so wurden die Hähne B und A geschlossen. Das Kristallwasser des Salzes verdunstet allmählich, und die Tension des Dampfes ist unmittelbar durch die Höhendifferenz der Quecksilberkuppen des Manometers gegeben. Diese und die Temperaturen des Wasserbades wurden von Zeit zu Zeit gemessen und sind in die Tabellen eingetragen. War die Maximaltension erreicht — als solche ist diejenige Tension definiert, die sich in einem Zeitraum von mindestens 24 Stunden nicht änderte —, so wurde Hahn A ungefähr 1 Minute geöffnet, damit das Phosphorpentoxyd den Wasserdampf absorbieren konnte. Nach Schliessen des Hahnes A wurde das Gefäss P abgenommen, mit einem Gummiverschluss versehen und nach sorgfältiger Reinigung des Schliffes gewogen. Da die Gewichtszunahme des Gefässes nur sehr gering ist, habe ich das Gewicht desselben späterhin immer erst nach mehreren konstanten Druckeinstellungen bestimmt. Das Gewicht des Wasserdampfes, der eine einmalige Einstellung der Maximaltension bewirkt, kann als arithmetisches Mittel dann leicht berechnet werden. Auf diese Weise wurde dem Hydrat das Kristallwasser systematisch entzogen unter gleichzeitiger Bestimmung der abgegebenen Wassermenge und Beobachtung

der Maximaltensionen. Nachdem sich der Maximaldruck wiederholt eingestellt hatte, wurde der Hahn A längere Zeit geöffnet, um durch direkte Einwirkung des Phosphorpentoxydes dem Salz etwas schneller Wasser zu entziehen. Denn es erwies sich bei dem langsamen Verlauf der Druckeinstellung als unmöglich, das Salz nur nach der ersten Methode zu entwässern. War die Dissoziationsspannung so klein geworden, dass sie nicht mehr mit Sicherheit festgestellt werden konnte, so wurde der Versuch beendigt.

IV. Untersuchungen.

1. Mangansulfat.

Chemisch reines Mangansulfat wurde in Wasser gelöst und auf dem Wasserbade zu einer konzentrierten Lösung eingedampft. Aus dieser scheiden sich bei 0° C. nach einigen Tagen durchsichtige Kristalle von sehr blasser rötlicher Farbe aus, die fast schon bei Zimmertemperatur zerfliessen. Nach wiederholtem Umkristallisieren suchte ich möglichst klare, gut ausgebildete, aber kleine Kristalle — 927,1 mgr — aus und brachte sie nach sorgfältigem Trocknen zwischen Fliesspapier in das Gefäss S des Apparates. Die übrigen Kristalle wurden zur Bestimmung des Kristallwassergehaltes benutzt, der zu 7,01 Molekülen Wasser gefunden wurde.

Der Verlauf der Untersuchung ist in Tabelle I wiedergegeben. In der ersten Vertikalreihe stehen die Hydrate und in Klammern die Wassermenge, die der Berechnung nach dem Heptahydrat entzogen sein muss. In die zweite Reihe sind die Drucke eingetragen, die sich nach der in der fünften Reihe stehenden Zeit eingestellt hatten.

Tabelle I.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$MnSO_4 + 7H_2O$ (0,0) [1]	0,13	14,70°		
	5,67	14,76°		1 Std.
	8,21	14,73°		1 Tg.
	9,73	14,78°		2 „
	10,34	14,75°		3 „
	10,57	14,73°		4 „
	10,63	14,80°		5 „
	10,58	14,75°		7 „
	0,08	14,75°		
	8,37	14,73°		1 Tg.
	9,92	14,80°		2 „
	10,41	14,72°		3 „
	10,56	14,70°		4 „
	10,56	14,75°	2,3	5 „
	0,09	14,75°	2,3	
	8,19	14,74°		1 Tg.
	10,02	14,72°		2 „
	10,49	14,70°		3 „
	10,52	14,74°		4 „
	10,53	14,75°		5 „
	0,07	14,75°		
	9,02	14,75°		1 Tg.
	10,31	14,71°		2 „
	10,58	14,77°		4 „
	10,57	14,76°	4,1	5 „
	0,08	14,77°	4,1	
	10,39	14,75°		1 Tg.
	10,54	14,72°		2 „
	10,54	14,72°		3 „
	0,09	14,73°		
	10,27	14,71°		1 Tg.
	10,58	14,76°		2 „
	10,57	14,76°		4 „
	0,07	14,75°		
	10,54	14,74°		1 Tg.
	10,53	14,73°	7,6	2 „
	0,04	14,74°	7,6	
	10,56	14,78°		1 Tg.
	10,57	14,79°		2 „
	0,08	14,76°		
	10,58	14,78°		1 Tg.
	10,56	14,73°		3 „
	0,07	14,74°		
	10,55	14,76°		1 Tg.
	0,06	14,75°		
	10,53	14,72°	11,9	1 Tg.
	0,04	14,73°	11,9	
	10,57	14,71°		1 Tg.
	0,05	14,78°		
	10,59	14,77°		1 Tg.
	10,55	14,76°	14,5	1 Tg.
	0,09	14,76°		Hahn A
	0,03	14,74°	35,4	40 Min. auf
	0,03	14,74°	35,4	
	10,54	14,77°		2 Tg.
	0,12	14,78°		Hahn A
	0,04	14,75°	40,8	30 Min. auf
	0,04	14,75°	40,8	
	10,56	14,73°		1 Tg.
	0,05	14,73°		Hahn A
	0,03	14,76°	59,1	45 Min. auf
	0,03	14,76°	59,1	
	10,52	14,72°		1 Tg.
	0,05	14,73°		
	10,57	14,77°	61,5	1 Tg.

[1]) s. S. 13.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$+6H_2O$ (61,7)	0,06	14,75°	61,5	
	10,56	14,72°		1 Tg.
	0,04	14,71°		
	10,55	14,76°	63,9	1 Tg.
	0,03	14,76°	63,9	
	10,58	14,73°		2 Tg.
	0,06	14,74°		Hahn A
	0,04	14,75°	81,6	2½ Std. auf
	0,04	14,75°	81,6	
	10,55	14,78°		1 Tg.
	0,05	14,78°		Hahn A
	0,03	14,80°	114,7	4 Std. auf
	0,08	14,80°	114,7	
	10,55	14,78°		1 Tg.
	0,08	14,76°		Hahn A
	0,04	14,73°	120,0	45 Min. auf
	0,04	14,73°	120,0	
	10,21	14,75°		2 Tg.
	10,40	14,76°		3 „
	10,54	14,77°		5 „
	0,03	14,76°		
	10,00	14,75°		1 Tg.
	10,19	14,71°		2 „
	10,42	14,70°		3 „
	10,51	14,76°		4 „
	10,51	14,74°	122,3	5 „
	0,04	14,73°	122,3	
	9,71	14,76°		2 Tg.
	10,12	14,78°		3 „
	10,30	14,70°		4 „
	10,39	14,76°		5 „
	10,46	14,73°		6 „
	10,52	14,75°	123,5	7 „
$+5H_2O$ (133,3)	0,06	14,75°	123,5	
	7,36	14,78°		2 Tg.
	7,92	14,73°		3 „
	8,09	14,74°		4 „
	8,47	14,76°		5 Tg.
	8,93	14,70°		6 „
	9,20	14,75°		7 „
	9,19	14,76°		9 „
	0,02	14,73°		
	5,78	14,75°		1 Tg.
	6,92	14,78°		2 „
	7,86	14,80°		3 „
	8,78	14,76°		4 „
	9,21	14,80°		5 „
	9,21	14,80°		7 „
	0,03	14,79°		
	7,13	14,73°		1 Tg.
	8,35	14,76°		2 „
	9,18	14,72°		3 „
	9,18	14,75°	125,9	4 „
	0,06	14,74°	125,9	
	8,57	14,73°		1 Tg.
	9,18	14,71°		3 „
	0,04	14,75°		
	8,70	14,72°		1 Tg.
	9,19	14,73°		2 „
	0,06	14,73°		
	9,02	14,76°		1 Tg.
	9,20	14,77°		2 „
	0,05	14,76°		
	9,19	14,73°	129,6	1 Tg.
	0,06	14,73°	129,6	Hahn A
	0,03	14,75°	166,1	3½ Std. auf
	0,03	14,75°	166,1	
	9,19	14,71°		2 Tg.
	9,20	14,70°		3 „
$+4H_2O$ (185,0)	0,05	14,70°		Hahn A
	0,03	14,75°	203,9	4 Std. auf
	0,03	14,75°	203,9	
	9,10	14,70°		1 Tg.
	9,21	14,75°		2 „
	9,20	14,73°		3 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,03	14,74°		
	9,23	14,78°		1 Tg.
	0,04	14,77°		Hahn A
	0,03	14,75°	239,7	5 Std. auf
	0,03	14,75°	239,7	
	9,19	14,72°		1 Tg.
	0,05	14,73°		
	9,23	14,76°		1 Tg.
	0,04	14,76°		
	9,22	14,77°		1 Tg.
	0,05	14,76°		
	9,19	14,70°	243,7	1 Tg.
	0,03	14,71°	243,7	
	9,20	14,73°		1 Tg.
	0,02	14,73°		
	9,19	14,70°		2 Tg.
	0.04	14,72°		
	9,20	14,71°		1 Tg.
$+3H_2O$	0,05	14,75°		
(246,7)	9,22	14,75°		1 Tg.
	0,03	14,76°		
	9,21	14,77°		1 Tg.
	0,06	14,76°		
	9,20	14,72°		1 Tg.
	0,03	14,74°		
	9,21	14,78°		1 Tg.
	0,04	14,77°		
	9,21	14,73°		1 Tg.
	0,05	14,74°		
	9,22	14,75°	254,9	1 Tg.
	0,07	14,74°	254,9	Hahn A
	0,02	14,76°	298,1	6 Std. auf
	0,02	14,76°	298,1	
	9,01	14,74°		1 Tg.
	9,21	14,73°		2 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,03	14,75°		
	9,22	14,74°		2 Tg.
	0,03	14,74°		Hahn A
	0,03	14,75°	305,5	2 Std. auf
	0,03	14,75°	305,5	
	3,87	14,74°		1 Tg.
	4,75	14,78°		2 „
	6,04	14,74°		3 „
	7,13	14,73°		4 „
	8,92	14,75°		5 „
	9,20	14,76°		7 „
	0,03	14,75°		
	7,23	14,73°		5 Tg.
	8,76	14,72°		6 „
	9,19	14,74°		7 „
	0,04	14,75°		
	9,21	14,74°	308,6	9 Tg.
$+2H_2O$	0.03	20,01°	308,6	
(308,3)	1,62	20,05°		1 Tg.
	2,37	19,98°		2 „
	2,99	19,99°		3 „
	3,51	20,07°		4 „
	3,47	20,01°		5 „
	3,48	20,03°		6 „
	0,05	20,00°		
	2,78	20,02°		3 Tg.
	3,48	19,99°		4 „
	3,49	19,98°		5 „
	0,03	20,00°		
	3,50	20,06°		4 Tg.
	0,04	20,05°	314,2	
	3,48	19,98°		4 Tg.
	0,04	19,99°	314,2	
	3,47	20,00°		4 Tg.
	0,06	20,01°		Hahn A
	0,05	20,02°	349,2	3 Std. auf

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,05	20,02°		
	3,48	20,00°		2 Tg.
	0,04	20,01°		
	3,46	19,96°		2 Tg.
	0,03	19,97°		
	3,48	19,99°		2 Tg.
	0,04	19,99°		
	3,49	20,02°		2 Tg.
	0,05	20,01°		
	3,48	19,98°		2 Tg.
	0,03	19,97°		
	3,50	20,05°	357,6	2 Tg.
	0,06	20,04°		Hahn A
	0,02	20,03°	392,3	3½ Std. auf
$+1H_2O$	0,02	20,03°		
(370,0)	3,47	19,97°		2 Tg.
	0,03	20,00°		
	3,49	20,01°		2 Tg.
	0,04	20,01°		
	3,50	20,04°		2 Tg.
	0,02	20,04°		
	3,48	20,00°		2 Tg.
	0,04	20,00°		
	3,47	10,98°		2 Tg.
	0,03	18,98°		
	3,48	20,01°	396,8	2 Tg.
	0,04	20,01°		Hahn A
	0,02	19,98°	403,5	2 Std. auf
$+ ½ H_2O$	0,02	19,98°	403,5	
(401,0)	0,02	19,97°		1 Tg.
	0,03	20,05°		4 „
	0,02	20,02°		6 „

Der Verlauf des Entwässerungsprozesses ist am deutlichsten aus der Kurve auf Tafel II zu ersehen.

Die Dissoziationsspannung des Heptahydrates beträgt bei 14,75° C. 10,55 mm Hg; sie wird, nachdem die Kristalle etwas verwittert sind, schon nach ungefähr 15 Stunden erreicht. Die Maximaltension des Hexahydrates[1]) ist dieselbe; sie sinkt erst auf 9,20 mm herab, nachdem das Salz 124,5 mgr — 2 Moleküle — Wasser verloren hat. Die Maximaltension des Pentahydrates stellt sich anfangs erst nach einigen Tagen ein, später jedoch schon nach 12 Stunden. Tetra- und Trihydrat weisen keine

[1]) Nach Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chemie, Heidelberg 1908, Bd. III, Abt. II, pag. 281 scheidet sich aus einer gesättigten Lösung bei 2 bis 5° C. das Hexahydrat aus. Die Existenz desselben wird aber von anderen Forschern, wie an derselben Stelle angegeben ist, bestritten.

Tri- und Tetrahydrat sollen ebenfalls existieren; die Existenz des ersteren wird ebenfalls bestritten.

andere Dissoziationsspannung auf. Danach ist es auch erklärlich, dass beide Hydrate nebeneinander aus einer Lösung auskristallisieren können.[1]) Die Tension des Dihydrates ist bei 14,7° sehr klein, so dass die Temperatur auf 20,01° C. erhöht werden musste, bei welcher die Spannung 3,48 mm beträgt. Das letzte halbe Wassermolekül scheint bedeutend fester gebunden zu sein, denn der Druck wurde, nachdem 403,5 mgr Wasser dem Heptahydrat entzogen waren, unmessbar klein. Nach beendetem Versuch wurde das entwässerte Salz gewogen; es ergab sich, dass der durch Wägen des Phosphorpentoxydgefässes bestimmte Wasserverlust des Salzes um 1,9 mgr zu gross ist.

Bei den beiden beobachteten Uebergängen sinkt die Spannung unmittelbar auf die des wasserärmeren Hydrates herab, sie nimmt also sprungweise ab.

Nach Müller-Erzbach beträgt die relative Spannung des Pentahydrates 0,52, der eine absolute von 6,46 mm entspräche. Auf den Grund dieser Abweichung werde ich später zu sprechen kommen.

Nach Lescoeur[2]) beträgt die Dissoziationsspannung bei 20° für

$MnSO_4 + 1{,}9\,H_2O$	$+ 1{,}15\,H_2O$	$+ 1{,}05\,H_2O$	$+ 1\,H_2O$
11,2 mm;	10,8 mm;	3,9 mm;	3 mm.

Daraus könnte man schliessen, dass die Spannung für das Dihydrat kontinuierlich mit der Wasserabnahme verläuft und nicht eine konstante Grösse ist. Ich habe weder einen so hohen Druck von 11 mm, noch eine kontinuierliche Abnahme beobachtet. Die Ursachen dieser abweichenden Beobachtung Lescoeurs sind mir unbekannt, da mir die Originalabhandlung nicht zugänglich war.

2. Magnesiumsulfat.

Mit dem von Kahlbaum-Berlin bezogenen „chemisch reinen" Magnesiumsulfat wurden 3 Versuchsserien gemacht. Da die Ergebnisse gut übereinstimmen, habe ich im folgenden

[1]) Gmelin-Krauts Handbuch d. anorg. Chemie Bd. III. Abt. II, pag. 282.
[2]) Ann. de Chim. et de Phys. Paris 1895. Bd. 7.

den Verlauf von nur 2 Versuchen wiedergegeben, und zwar in Tabelle II die Untersuchung über unverletzte, kleine Kristalle — 1,5165 gr mit 775,8 mgr Kristallwasser — und in Tabelle III die über fein gepulvertes Salz — 830,0 mgr mit 424,6 mgr Kristallwasser —. Die Kristallwasserbestimmung der unverletzten Kristalle ergab 7,023 Moleküle, die des pulverisierten Salzes 7,019 Moleküle H_2O.

Tabelle II.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$MgSO_4$				
$+7H_2O$	0,04	30,75°		
	16,32	30,78°		1 Tg.
	17,64	30,73°		2 „
	18,95	30,74°		3 „
	18,96	30,75°		4 „
	18,95	30,75°		5 „
	0,08	30,76°		
	16,42	30,77°		1 Tg.
	17,59	30,73°		2 „
	18,94	30,74°		3 „
	18,95	30,76°		4 „
	0,05	30,75°		
	17,69	30,77°		2 Tg.
	18,96	30,73°		3 „
	18,96	30,72°	9,3	4 „
	0,04	30,75°	9,3	
	18,95	30,76°		2 Tg.
	0,04	30,75°		
	18,94	30,74°		2 Tg.
	0,04	30,73°		
	18,94	30,75°	18,4	2 Tg.
	0,05	30,76°	18,4	Hahn A
	0,02	30,75°	101,3	$^1/_2$ Std. auf
	0,02	30,75°	101,3	
	15,37	30,74°		2 Tg.
	17,49	30,76°		3 „
	18,83	30,73°		4 „
	18,95	30,75°		5 „
	0,03	30,78°		
	15,69	30,71°		2 Tg.
	18,31	30,75°		4 „
	18,94	30,75°	107,5	5 „
	0,03	30,76°	107,5	
	13,42	30,77°		2 Tg.
	16,03	30,73°		4 „
	17,79	30,74°		6 „
	18,51	30,73°		7 „
	18,94	30,72°		8 „
$+6H_2O$	0,03	30,75°		
(110,8)	10,52	30,75°		2 Tg.
	13,81	30,76°		4 „
	14,39	30,78°		5 „
	15,96	30,77°		6 „
	15,95	30,72°		7 „
	15,96	30,75°		8 „
	0,05	30,76°		
	10,71	30,75°		2 Tg.
	12,92	30,74°		4 „
	15,48	30,73°		6 „
	15,95	30,77°		7 „
	15,95	30,74°	115,4	8 „
	0,07	30,75°	115,4	
	11,75	30,76°		2 Tg.
	15,94	30,77°		5 „
	0,07	30,72°		
	15,94	30,73°		5 Tg.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,07	30,74°		Hahn A
	0,02	30,75°	131,7	10 Min. auf
	0,02	30,75°	131,7	
	15,95	30,76°		1 Tg.
	15,95	30,77°		2 Tg.
	0,03	30,75°		
	15,94	30,76°		1 Tg.
	0,04	30,73°		
	15,94	30,71°	140,5	1 Tg.
	0,05	30,72°	140,5	Hahn A
	0,03	30,73°	219,7	25 Min. auf
	10,31	30,76°	219,7	2 Tg.
	11,42	30,75°		3 „
	13,07	30,75°		4 „
	14,01	30,74°		5 „
	14,86	30,73°		6 „
	15,32	30,77°		7 „
	15,94	30,78°		8 „
$+5H_2O$	0,04	30,75°		
(221,7)	7,33	30,76°		1 Tg.
	8,52	30,73°		2 „
	9,79	30,72°		3 „
	10,31	30,73°		4 „
	11,76	30,75°		5 „
	12,48	30,77°		6 „
	12,48	30,76°		8 „
	0,06	30,76°		
	9,01	30,77°		2 Tg.
	11,29	30,71°		4 „
	12,49	30,72°		5 „
	12,47	30,74°		7 „
	0,05	30,74°		
	11,18	30,77°		3 Tg.
	12,01	30,73°		4 „
	12,46	30,70°		5 „
	12,49	30,72°		6 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,02	30,73°		
	12,47	30,73°	230,0	5 Tg.
	0,04	30,75°	230,0	
	12,48	30,76°		4 Tg.
	0,06	30,75°		Hahn A
	0,02	30,74°	257,1	20 Min. auf
	0,02	30,74°	257,1	
	12,48	30,73°		1 Tg.
	0,03	30,76°		
	12,49	30,76°		1 Tg.
	0,04	30,75°		
	12,47	30,77°		1 Tg.
	12,47	30,75°		3 „
	0,03	30,75°		Hahn A
	0,03	30,76°	310,0	1 Std. auf
	0,03	30,76°	310,0	
	12,48	30,77°		4 Tg.
	0,04	30,74°		Hahn A
	0,03	30,75°	329,2	10 Min. auf
	0,03	30,75°	329,2	
	12,47	30,76°		6 Tg.
	0,04	30,77°		
	12,48	30,72°		9 Tg.
$+4H_2O$	0,05	30,78°		
(332,8)	4,26	30,75°		1 Tg.
	5,29	30,73°		2 „
	6,01	30,74°		3 „
	6,87	30,76°		4 „
	7,20	30,76°		5 „
	7,19	30,73°		6 „
	7,19	30,75°		7 „
	0,04	30,77°		
	7,20	30,76°		5 Tg.
	7,20	30,75°	336,4	6 „
	0,03	30,74°	336,4	
	7,18	30,73°		5 Tg.
	7,18	30,75°		6 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,02	30,73°		
	7,19	30,75°		4 Tg.
	0,06	30,76°		Hahn A
	0,03	30,75°	352,7	30 Min. auf
	0,03	30,75°	352,7	
	7,19	30,73°		4 Tg.
	0,02	30,74°		
	7,20	30,76°		4 Tg.
$+3H_2O$	0,04	30,77°		Hahn A
(443,3)	0,03	30,76°	456,9	2 Std. auf
	0,03	30,76°	456,9	
	7,19	30,75°		4 Tg.
	0,05	30,72°		
	7,20	30,76°		4 Tg.
	7,20	30,75°		6 „
	0,05	30,74°		Hahn A
	0,02	30,76°	501,8	4 Std. auf
	0,02	30,76°	501,8	
	7,19	30,72°		4 Tg.
	7,20	30,75°		4 Tg.
	7,21	30,77°		4 Tg.
	0,07	30,75°		Hahn A
	0,03	30,76°	552,8	4½ Std. auf
	0,03	30,76°	552,8	
	7,19	30,75°		6 Tg.
	0,03	30,77°		
	7,20	30,75°		7 Tg.
	0,02	30,71°		
	7,19	30,70°		7 Tg.
$+2H_2O$	0,03	30,71°		
(554,2)	1,08	30,73°		1 Std.
	1,31	30,75°		2 „
	1,52	30,74°		1 Tg.
	2,13	30,78°		2 „
	2,48	30,75°		3 „
	2,53	30,73°		4 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	2,71	30,77°		5 Tg.
	2,70	30,76°		6 „
	2,71	30,75°	558,9	8 „
	0,03	30,75°	558,9	
	2,70	30,74°		5 Tg.
	2,69	30,73°		6 „
	0,04	30,74°		
	2,71	30,76°		4 Tg.
	2,72	30,78°		5 „
	0,03	30,71°		
	2,71	30,76°		4 Tg.
	0,03	30,76°		
	2,69	30,75°		4 Tg.
	0,04	30,74°		
	2,71	30,75°		4 Tg.
	2,70	30,75°	565,2	4 Tg.
	0,06	30,74°		Hahn A
	0,03	30,74°	609,2	3 Std. auf
	0,03	30,74°	609,2	
	2,70	30,75°		3 Tg.
	0,04	30,76°		
	2,71	30,77°		3 Tg.
	2,69	30,74°		3 Tg.
	2,72	30,77°	613,3	3 Tg.
	0,07	30,73°	613,3	Hahn A
	0,03	30,76°	643,8	4 Std. auf
	0,03	30,76°		
	2,71	30,78°		5 Tg.
	0,04	30,77°		
	2,69	30,76°		5 Tg.
	2,70	30,74°		6 „
	0,04	30,74°		Hahn A
	0,03	30,75°	657,3	2½ Std. auf
	0,03	30,75°	657,3	
	2,71	30,77°		8 Tg.
	0,02	30,73°		
	2,70	30,76°	659,1	10 Tg.
$+1H_2O$	0,04	30,76°	659,1	
(665,0)	0,04	30,74°		3 Tg.

Tabelle III.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$MgSO_4 + 7H_2O$	0,06	30,75°	0,0	
	11,48	30,77°		1 Tg.
	14,84	30,76°		2 „
	16,32	30,75°		4 „
	17,52	30,72°		5 „
	18,43	30,77°		6 „
	18,87	30,78°		7 „
	18,87	30,75°		8 „
	18,87	30,74°		9 „
	0,05	30,75°		
	13,97	30,76°		2 Tg.
	16,13	30,73°		4 „
	18,01	30,74°		6 „
	18,88	30,77°		7 „
	18,86	30,78°		9 „
	0,07	30,78°		
	18,87	30,74°		7 Tg.
	0,06	30,74°		
	18,88	30,75°	10,1	6 Tg.
	0,05	30,75°	10,1	
	18,87	30,76°		7 Tg.
	0,05	30,72°		Hahn A
	0,02	30,74°	45,7	½ Std. auf
	0,02	30,74°	45,7	
	12,23	30,77°		1 Tg.
	14,17	30,73°		2 „
	15,63	30,74°		3 „
	16,49	30,75°		4 „
	17,81	30,76°		5 „
	18,87	30,71°		6 „
	18,86	30,75°		7 „
	0,05	30,70°		
	18,88	30,73°		6 Tg.
	0,04	30,74°		
	18,86	30,77°	53,2	6 Tg.
	0,04	30,75°	53,2	Hahn A
	0,03	30,75°	87,6	2 Std. auf
$+6H_2O$ (60,7)	0,03	30,75°	87,6	
	10,73	30,76°		1 Tg.
	11,96	30,77°		2 „
	12,43	30,80°		3 „
	13,57	30,79°		5 „
	14,75	30,74°		6 „
	15,19	30 73°		8 „
	15,43	30,72°		9 „
	15,91	30,73°		10 „
	15,90	30,75°		11 „
	0,03	30,76°		
	15,89	30,78°		7 Tg.
	15,89	30,75°		8 „
	0,05	30,72°		
	15,91	30,75°	94,4	7 Tg.
$+5H_2O$ (121,3)	0,04	30,75°		Hahn A
	0,03	30,76°	153,8	15 Std. auf
	0,03	30,76°	153,8	
	5,62	30,73°		1 Tg.
	7,91	30,75°		2 „
	8,32	30,74°		3 „
	11,43	30,76°		4 „
	12,28	30,71°		5 „
	12,56	30,78°		6 „
	12,54	30,79°		7 „
	0,03	30,72°		
	12,55	20,73°		6 Tg.
	0,05	30,75°		
	12,54	30,75°		6 Tg.
	0,03	30,74°		
	12,56	30,73°		7 Tg.
	0,07	30,78°		
	12,55	30,72°	163,7	6 Tg.
$+4H_2O$ (182,0)	0,06	30,73°		Hahn A
	0,02	30,75°	213,9	16 Std. auf

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,02	30,75°	213,9	
	3.92	30,75°		1 Tg.
	4,35	30,76°		2 „
	5,67	30,74°		3 „
	5.91	30,75°		4 „
	6,43	30,73°		5 „
	6,79	30,77°		6 „
	7,15	30,77°		7 „
	7,16	30,75°		8 „
	7,15	30,76°		9 „
	0 04	30,75°		
	7,17	30,74°		6 Tg.
	7,16	30,73°		7 „
	0,03	30,75°		
	7,15	30,76°	219,5	6 Tg.
	0,04	30,76°		Hahn A
	0,03	30,75°	252,4	12 Std. auf
	0,03	30,75°	252,4	
	7,16	30,78°		6 Tg.
	7.15	30,78°		7 „
	0,04	30.76°		
	7,16	30,75°	256.1	6 Tg.
	0,03	30,77°		Hahn A
	0,03	30,75°	320,9	24 Std. auf
$+2H_2O$ (303,3)	0,03	30,75°		
	1,07	30,77°		1 Tg.
	1,58	30,74°		2 „
	1,92	30,73°		3 „
	2,30	30,79°		5 „
	2,56	30,72°		7 „
	2,77	30,74°		9 „
	2,76	30,75°		10 „
	0,04	30,76°		
	2,77	30.75°	322,3	9 „

Wie aus den Tabellen und den Kurven auf Tafel III deutlich hervorgeht, erfährt die Dissoziationsspannung beim Auftreten der wasserärmeren Hydrate nur eine sprungweise Aenderung und keine kontinuierliche Abnahme. Bei dem Versuch über das pulverförmige Salz wurde den Uebergängen keine besondere Beachtung mehr geschenkt; es kam mir bei dieser Untersuchung hauptsächlich auf den Verlauf der Druckeinstellung an.

Vergleicht man den Verlauf der Druckeinstellung in den beiden Versuchsreihen, so bemerkt man einen grossen Unterschied. Die Kristalle geben in allen Hydratstufen nach einigen, sich langsamer einstellenden Anfangsdrucken das Kristallwasser viel leichter und schneller als das pulverförmige Salz ab. Durch diese Tatsache findet die Beobachtung C. R. Schulze's, dass die relative Dampfspannung der Kristalle des Zinksulfates grösser war als die der pulverisierten Substanz, ihre Erklärung. Zu erwähnen ist, dass die langsame Druckeinstellung bei dem pulverförmigen Salze nicht durch die

Bildung einer Lösungshaut hervorgerufen sein kann, denn die Oberfläche des Salzes wurde durch Schrägstellen des Apparates und starkes Klopfen an die Gefässwand oft verändert.

Nach meinen Versuchen beträgt bei 30,75° C. die Dissoziationsspannung des

	als Kristall	als pulverisiertes Salz
Heptahydrates	18,96 mm	18,87 mm
Hexahydrates	15,95 „	15,90 „
Pentahydrates	12,48 „	12,55 „
Tetrahydrates	7,19 „	7,16 „
Dihydrates	2,70 „	2,76 „

Das letzte Wassermolekül muss sehr fest gebunden sein, denn eine Dissoziationsspannung des Monohydrates konnte bei 30° nicht festgestellt werden.

Frowein fand die Maximaltension des Heptahydrates zu 18,183 und 18,507 mm bei 30,75° und Cohen[1]) zu 18,96 mm. Diese Werte stimmen mit den von mir gefundenen nahe überein. Im Gegensatz dazu hat G. Wiedemann[2]) eine relative Dampfspannung von 0,888 bei 30° beobachtet, der eine absolute von 27,98 mm entsprechen würde.

Nach beendigtem Versuche wurde das entwässerte Salz gewogen und der Verlust an Kristallwasser festgestellt. Es ergab sich, dass der durch Wägen des Gefässes P gefundene Wasserverlust der Kristalle um 2 mgr zu klein, der des pulverförmigen Salzes um 0,9 mgr zu gross war.

Müller-Erzbach gibt auf Grund seiner Untersuchungen dem $Mg\,SO_4 + 7\,H_2O$ die Konstitutionsformel $\frac{Mg\,SO_4 + H_2O}{+5\,H_2O}$ $+H_2O$, demzufolge nur das Mono-, Hexa- und Heptahydrat existieren müsste. Er deutet aber bereits an, dass die 5 Moleküle der zweiten Verbindungsstufe nicht gleichwertig seien. Will man unter Zugrundelegung der Dissoziationsspannungen dem siebenfach gewässerten Magnesiumsulfat eine Konstitutionsformel geben, so kommt ihm nach meinen Beobachtungen folgende zu: $\frac{MgSO_4 + H_2O}{+H_2O} + 2\,H_2O + H_2O + H_2O$

[1]) Cohen, Arch. neerhand 5, 295.

[2]) Wiedemann, Wied. Ann. XXXI, 221.

3. Kaliumhydroxyd.

Im Handel befindliches Kali causticum fusum purissimum wurde in der Kälte mit wenig Wasser gelöst; aus der sehr konzentrierten Lösung scheiden sich bei 0° durchsichtige, an der Luft sehr leicht zerfliessliche Kristalle aus. Zur Bestimmung des Wassergehaltes muss das Hydroxyd in Chlorkalium verwandelt und der Kaliumgehalt desselben bestimmt werden. Es ergab sich danach für das Hydroxyd die Formel $KOH + 2{,}013 H_2O$.

Tabelle IV.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
KOH + $2 H_2O$	0,04	27,75°	0,0	
	0,93	27,76°		1 Std.
	1,58	27,78°		2 „
	2,47	27,75°		3 „
	5,27	27,74°		1 Tg.
	5,25	27,75°		2 „
	5,26	27,75°	2,1	3 „
	0,09	27,76°	2,1	
	1,67	27,75°		1 Std.
	2,58	27,74°		2 „
	3,67	27,76°		3 „
	4,21	27,75°		4 „
	4,22	27,77°		1 Tg.
	4,20	27,76°	3,2	2 „
	0,08	27,75°	3,2	
	1,23	27,75°		1 Std.
	2,40	27,74°		2 „
	2,79	27,75°		1 Tg.
	3,19	27,76°		2 „
	3,48	27,75°		3 „
	3,62	27,76°		4 „
	3,61	27,75°		5 „
	3,62	27,74°	4,1	7 „
	0,06	27,74°	4,1	
	2,45	27,77°		1 Tg.
	3,26	27,75°		2 „
	3,51	27,76°		3 Tg.
	3,60	27,75°		4 „
	0 06	27,78°		
	2,81	27,75°		1 Tg.
	3,61	27,77°		3 „
	3,61	27,74°		4 „
	0,09	27,75°		
	3,27	27,76°		2 Tg.
	3,62	27,78°		3 „
	3,61	27,75°		4 „
	0,05	27,74°		
	3,01	27,76°		2 Tg.
	3,64	27,75°		3 „
	3,63	27,73°		4 „
	0,07	27,75°		
	3,18	27,79°		1 Tg.
	3,60	27,74°		2 „
	3,60	27,76°		3 „
	0,06	27,76°		
	3,63	27,75°	11,9	2 Tg.
	0,05	27,77°	11,9	
	3,09	27,74°		1 Tg.
	3,60	27,73°		2 „
	0,08	27,76°		
	3,62	27,78°		1 Tg.
	3,61	27,75°		2 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,07	27,75°		
	3,62	27,79°		1 Tg.
	0,05	27,76°		
	3,60	27,75°	16,8	2 Tg.
	0,05	27,76°		Hahn A
	0,04	27,78°	44,6	2 Std. auf
$+1^1/_2 H_2O$	0,04	27,78°	44,6	
(45,8)	3,61	27,77°		1 Tg.
	0,06	27,74°		
	3,60	27,75°		1 Tg.
	0,05	27,76°		
	3,60	27,78°		1 Tg.
	3,60	27,73°	48,7	2 „
	0,09	27,74°		Hahn A
	0,05	27,75°	80,9	$2^1/_2$ Std. auf
	0,05	27,75°	80,9	
	2,87	27,78°		1 Tg.
	3,61	27,74°		3 „
	0,04	27,75°		
	2,72	27,76°		1 Tg.
	3,61	27,75°		2 „
	0,07	27,75°		
	2,81	27,79°		1 Tg.
	3,62	27,74°	84,0	2 „
	0,06	27,75°	84,0	
	2,53	27,75°		1 Tg.
	3,61	27,78°		3 Tg.
	0,08	27,78°		Hahn A
	0,04	27,75°	93,3	20 Min. auf
$+1\ H_2O$	0,04	27,75°	93,3	
(91,6)	1,12	27,75°		1 Min.
	1,50	27,76°		1 Std.
	1,51	27,76°		2 „
	1,50	27,75°		1 Tg
	1,51	27,77°		2 „
	1,50	27,76°		3 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,06	27,75°		
	1,21	27,76°		1 Std.
	1,50	27,75°		2 „
	1,51	27,76°		1 Tg.
	0,07	27,75°		
	1,50	27,76°		1 Tg.
	0,05	27,73°		
	1,51	27,77°	97,2	2 Tg.
	0,06	27,76°	97,2	
	1,50	27,75°		1 Tg.
	2,08	31,70°		2 Tg.
	2,07	31,75°		3 „
	0,07	31,70°		
	2,12	31,70°		1 Tg.
	0,05	31,72°		
	2,10	31,76°	99,7	3 „
	0,05	31,70°		Hahn A
	0,04	31,76°	105,3	2 Std. auf
	0,04	31,76°	105,3	
	1,00	31,77°		1 Std
	2,00	32,09°		1 Tg.
	2,08	31,75°		2 „
	2,07	31,72°		3 „
	0,05	31,73°		
	1,06	31,76°		1 Tg.
	1,93	32,01°		2 „
	2,09	31,79°		3 „
	2,08	31,76°	108,1	4 „
	0,04	31,76°	108,1	
	1,00	31,75°		1 S d.
	1,99	31,71°		1 Tg.
	1,98	31,75°		2 „
	1,99	31,74°		3 „
	0,06	31,74°		
	1,59	32,40°		1 Tg.
	1,61	33,27°		2 „
	1,74	32,66°		4 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	1,66	31,62°		8 Tg.
	1,73	32,65°		9 „
	1,67	32,10°		11 „
	1,65	31,83°		12 „
	1,65	31,77°	110,3	13 „
	0,06	31,77°		
	1,34	31,76°		1 Tg.
	1,42	31,80°		2 „
	1,41	32,17°		3 „
	1,40	31,65°		4 „
	1,41	31,80°		5 „
	1,41	31,75°		7 „
	0,08	31,76°		
	1,00	31,55°		1 Tg.
	1,19	31,81°		2 „
	1,21	31,84°		3 „
	1,21	31,76°		5 „
	0,03	31,75°		
	0,74	31,78°		1 Tg.
	0,74	31,72°		3 „
	0,73	31,73°	114,1	4 „
$+^3/_4 H_2O$ (114,5)	0,03	31,73°	114,1	
	0,68	31,76°		1 Tg.
	0,75	31,75°		2 „
	0,73	31,76°		3 „
	0,02	31,78°		
	0,74	31,82°		1 Tg.
	0,04	31,81°		Hahn A
	0,02	31,75°	123,4	2 Std. auf
	0,03	31,74°	123,4	
	0,45	31,73°		1 Tg.
	0,58	31,72°		2 Tg.
	0,75	31,75°		3 „
	0,75	31,73°		4 „
	0,04	31,73°		
	0,35	31,75°		1 Tg.
	0,45	31,76°		2 „
	0,58	31,79°		3 „
	0,60	31,78°		5 „
	0,68	31,75°		6 „
	0,72	31,74°		7 „
	0,73	31,71°		8 „
	0,72	31,73°		9 „
	0,03	31,72°		
	0,31	31,71°		1 Tg.
	0,33	31,75°		2 „
	0,43	31,76°		3 „
	0,55	31,72°		4 „
	0,60	31,79°		5 „
	0,66	31,78°		6 „
	0,74	31,73°		7 „
	0,73	31,75°	125,8	8 „
	0,08	31,75°	125,8	Hahn A
	0,02	31,72°	136,6	36 Std. auf
	0,02	31,72°	136,6	
	0,13	31,71°		2 Tg.
	0,50	31,76°		3 „
	0,63	31,78°		4 „
	0,77	32,10°		7 „
	0,75	31,75°		8 „
	0,06	31,76°		Hahn A
$+ {}^1/_2 H_2O$	0,02	31,79°	137,2	2 Tg. auf

Tabelle V.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
KOH + $2H_2O$	0,03	27,78°		
	2,58	27,76°		1 Std.
	3,97	27,75°		2 „
	4,81	27,73°		3 „
	5,76	27,74°		4 „
	5,74	27,75°		1 Tg.
	0,05	27,75°		
	3,01	27,78°		1 Std.
	4,32	27,71°		2 „
	4,33	27,76°		1 Tg.
	4,31	27,75°		2 „
	0,04	27,75°		
	2,26	27,76°		1 Std.
	2,46	27,74°		2 „
	2,91	27,76°		1 Tg.
	3,58	27,80°		3 „
	3,57	27,76°		4 „
	0,03	27,73°		
	3,56	27,75°		1 Tg.
	3,56	27,74°	5,2	2 „
	0,04	27,74°	5,2	
	3,59	27,75°		1 Tg.
	3,60	27,75°		2 „
	0,06	27,76°		Hahn A
	0,03	27,74°	41,5	$1^1/_2$Std.auf
	0,03	27,74°	41,5	
	2.70	27,81°		2 Std.
	2,97	27,75°		5 „
	3,26	27,76°		1 Tg.
	3,42	27,73°		2 „
	3,60	27,76°		3 „
	3,59	27,75°		4 „
	0,04	27,75°		Hahn A
	0,03	27,74°	57,3	$1^1/_2$Std.auf
	0,03	27,74°	57,3	
	2,49	27,79°		2 Std.
	2,68	27,78°		4 „
	3,04	27,75°		1 Tg
	3,32	27,72°		2 „
	3,56	27,74°		3 „
	3,56	27,73°		5 „
	0,04	27,70°		
	2,87	27,78°		1 Tg.
	3,39	27,76°		2 „
	3,48	27,73°		3 „
	3,60	27,75°		4 „
	3.59	27.74°		5 „
	0,03	27,74°		
	2,26	27,76°		2 Tg.
	2,81	27,78°		3 „
	3,01	27,72°		4 „
	3,19	27,73°		5 „
	3,18	27,76°		6 „
	3,19	27,75°	60,8	7 „
	0,04	27,75°	60,8	
	2,14	27,73°		2 Tg.
	2,75	27,70°		3 „
	2,73	27,76°		4 „
	2,74	27,74°		5 „
	0,05	27,75°		
	1,56	27,78°		1 Tg.
	2,01	27,76°		2 „
	2,00	27,75°	63,2	4 „
+ $1H_2O$ (62,7)	0,04	27,75°	63,2	
	1,23	27,78°		1 Tg.
	1,58	27,78°		2 „
	1,58	27,75°		3 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,03	27,75°		
	1,32	27,78°		1 Tg.
	1,58	27,74°		2 „
	2,17	31,72°		4 Tg.
	2,16	31,71°		5 „
	0,05	31,75°		
	2,14	31,74°		1 Tg.
	0,04	31,74°		Hahn A
	0,03	31,73°	77,1	¾ Std. auf
	0,03	31,73°	77,1	
	0,83	31,77°		1 Tg.
	0,99	31,78°		2 „
	1,71	31,79°		3 „
	2,16	31,75°		4 „
	2,16	31,72°		5 „
$+ {}^3/_4 H_2O$ (78,3)	0,04	31,72°		
	0,76	31,71°		1 Tg.
	1,31	31,75°		2 „
	1,54	31,74°		3 „
	1,53	31,75°		4 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	0,03	31,76°		
	1,01	31,76°		1 Tg.
	1,10	31,74°		3 „
	1,10	31,75°	79,9	4 „
	0,04	31,75°	79,9	
	0,52	31,74°		1 Tg.
	0,73	31,74°		2 Tg.
	0,74	31,75°		3 „
	0,03	31,76°		
	0,76	31,73°		1 Tg.
	0,05	31,74°		Hahn A
	0,04	31,75°	92,2	1 Tg. auf
	0,04	31,75°	92,2	
	0,75	31,76°		2 Tg.
	0,08	31,78°		Hahn A
	0,03	31,74°	94,2	2 Tg. auf
$+ {}^1/_2 H_2O$ (94,0)	0,03	31,74°	94,2	
	0,03	31,79°		1 Tg.
	0,03	31,76°		2 „

In 468,8 mgr Kaliumhydroxyd, die in dem ersten Versuche — Tabelle IV — zur Untersuchung kamen, sind unter Zugrundelegung der Formel $KOH + 2H_2O$ 183,2 mgr Kristallwasser enthalten.

Nach zwei höheren Anfangsdrucken, die zweifellos von adsorbiertem Wasser herrühren, da die Kristalle wegen des leichten Zerfliessens schnell getrocknet werden mussten, stellt sich bei 27,75° C. dauernd ein Maximaldruck von 3,61 mm ein. Die einzelnen Maximaltensionen werden anfangs erst nach einigen Tagen erreicht; sind aber nur wenige mgr Kristallwasser entzogen, so steigt der Druck nach Schliessen des Hahnes A unmittelbar bis ungefähr 2,5 mm an, so dass die Dissoziationsspannung bereits nach einigen Stunden erreicht ist. Sind nur noch wenige Moleküle des Dihydrates

vorhanden, so erfolgt die Druckeinstellung wieder langsamer. Das Dihydrat setzt also bei 30° im Vakuum seiner Verwitterung einen sehr geringen Widerstand entgegen.

Der Uebergang zur zweiten Hydratstufe erfolgte nach einem Wasserentzug von 84,0 bis 93,3 mgr. Der Berechnung nach entsprechen 91,6 mgr einem Molekül Wasser. Das zweite Hydrat hat also die Zusammensetzung $KOH + 1\ H_2O$. Der Uebergang selbst konnte nicht beobachtet werden, da der Hahn A undicht geworden war und der Apparat von neuem evakuiert werden musste.

Die Dissoziationsspannung des Monohydrates ist ebenfalls konstant und beträgt bei 27,75° C. 1,50 mm und bei 31,75° 2,09 mm. Die Temperatur des Wasserbades wurde um einige Grade erhöht, damit die Maximaltension der wasserärmeren Hydrate noch mit Sicherheit gemessen werden konnte. Der Verlauf der Druckeinstellung ist derselbe wie beim Dihydrat.

Nach einer Wasserabgabe von 108,1 mgr nimmt der Druck nicht sogleich die konstante Spannung — 0,74 mm bei 31,75° — des wasserärmeren Hydrates an, sondern es findet hier ein kontinuierlicher Uebergang statt. Um Verzögerungserscheinungen kann es sich bei diesen Zwischendrucken nicht handeln, denn solche machen sich nach meinen Beobachtungen bereits innerhalb 24 Stunden bemerkbar. Die hier beobachteten Zwischendrucke sind aber, wie aus der Tabelle IV zu ersehen ist, mehrere Tage konstant. Der Uebergang — vgl. Figur 1 auf Tafel IV — ist nach einem Wasserverlust des Salzes von 114,1 mgr beendet; diese entsprechen — der Berechnung nach 114,5 — $1^1/_4$ Molekülen Wasser; man kann also nicht umhin, dem dritten Hydrat die Zusammensetzung $KOH + {}^3/_4\ H_2O$ zuzusprechen. Dieses Hydrat setzt der Entwässerung einen weit grösseren Widerstand entgegen als die höheren Hydrate.

Nach der letzten Einstellung der Maximaltension von 0,74 mm, die sich nach einem Wasserverlust von 136,6 mgr ergab, wurden vom Phosphorpentoxyd in 2 Tagen nur noch 0,6 mgr Wasserdampf absorbiert, so dass insgesamt 137,2 mgr

Kristallwasser dem Dihydrat entzogen worden sind, die $1^1/_2$ Molekülen — der Berechnung nach 137,4 mgr — entsprechen. Das letzte halbe Wassermolekül ist so fest gebunden, dass sich bei 30° keine Dissoziationsspannung ergibt.

Durch Wägen des entwässerten Salzes ergab sich, dass der oben mitgeteilte Wasserverlust um 0,6 mgr zu klein war.

Bei einem zweiten Versuch — 320,7 mgr mit 125,3 mgr Kristallwasser — wurde auch ein kontinuierlicher Uebergang vom Dihydrat zum Monohydrat beobachtet — vgl. Tabelle V und Figur 2 auf Tafel IV —. Ueber den Verlauf der Druckeinstellung wurde dasselbe beobachtet wie im ersten Versuch.

Nach meinen Beobachtungen ist die Dissoziationsspannung von

	nach d. 1. Versuch	nach d. 2. Versuch
$KOH + 2\,H_2O$	3,61 mm	3,58 mm bei 27,75° C.
$+ 1\,H_2O$	1,50 „	1,58 „ „ „
„	2,09 „	2,16 „ „ 31,75° C.
$+ {}^3/_4\,H_2O$	0,74 „	0,75 „ „ „

4. Carnallit und Kainit.

Der Carnallit KCl, $MgCl_2 + 6H_2O$ stammt aus der Carnallitzone des Berlepschschachtes Stassfurt.

In dem ersten Versuche über Carnallit kamen 992 mgr zur Untersuchung. Die Tabelle VII lässt erkennen, dass sich eine konstante Dissoziationsspannung nicht ergab. Nach den vier kontinuierlich abnehmenden Drucken, die beobachtet worden sind, verschwindet die Tension des Kristallwassers bei 32° vollständig. Durch Wägen des Phosphorpentoxydes einerseits und des Salzes andrerseits wurde die Wasserabgabe zu 3,8 und 3,6 mgr gefunden. Die beobachteten Anfangsdrucke sind, wie ich glaube, nur durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen worden. Denn es wäre unerklärlich, dass von den 387 mgr Kristallwasser nur 3,7 mgr abgegeben würden.

Zwei weitere Versuche mit 264 bzw. 131 mgr Carnallit ergaben bei einer Temperatur von 37,35° Anfangstensionen von 6,45 bzw. 2,15 mm Hg. Auch hier konnte nach wenigen Anfangstensionen kein Druck mehr festgestellt werden.

Um das Verhalten der Wasserabgabe und der Dissoziationsspannung bei einer höheren Temperatur kennen zu lernen, wurden die 992 mgr Carnallit des ersten Versuches einer Temperatur von 71° ausgesetzt. Wie aus der Tabelle VIII zu ersehen ist, steigt der Druck linear mit der Zeit an, so dass nach 15 Tagen noch keine konstante Spannung vorhanden war. Der Versuch wurde dann abgebrochen, weil es unmöglich war, bei dieser Temperatur die Hähne längere Zeit dicht zu halten.

Analog verhält sich der Kainit $KCl\,MgSO_4+3H_2O$. Auch bei diesem Versuch — vgl. Tabelle VI — sank der Druck nach 5 konstanten Einstellungen unter jede messbare Grenze, obwohl noch das gesamte Kristallwasser — die vom Phosphorpentoxyd absorbierten 4,5 mgr sind im Vergleich zu den vorhandenen 319,3 mgr Kristallwasser zu vernachlässigen — im untersuchten Salz vorhanden war. Die Anfangstensionen werden auch hier wohl nur durch adsorbiertes Wasser hervorgerufen.

Tabelle VI.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$KCl, MgSO_4 + 3H_2O$	0,07	32,20°		
	5,63	32,35°		1 Std.
	8,91	32,36°		2 „
	9,29	32,35°		3 „
	10,56	32,35°		4 „
	12,75	32,36°		1 Tg.
	12,79	32,37°		2 „
	12,87	32,36°		3 „
	13,50	32,35°		4 „
	13,53	32,34°		5 „
	13,53	32,35°		7 „
	13,50	32,34°	1,9	8 „
	0,16	32,35°	1,9	
	7,04	32,36°		1 Tg.
	8,92	32,34°		2 „
	9,10	32,37°		3 Tg.
	9,16	32,35°		4 „
	9,25	32,38°		6 „
	9,32	32,35°		7 „
	9,66	32,37°		8 „
	9,76	32,36°		9 „
	9,79	32,37°		10 „
	9,82	32,35°		11 „
	9,81	32,34°		12 „
	9,82	32,35°	2,9	14 „
	0,10	32,35°	2,9	
	2,45	32,37°		1 Tg.
	3,91	32,37°		2 „
	4,97	32,34°		3 „
	5,84	32,35°		4 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	6,20	32,35°		6 Tg.
	6,54	32,35°		7 „
	7,35	32,36°		8 „
	7,34	32,37°	3,7	9 „
	0,07	32,36°		
	1,66	32,37°		1 „
	1,87	32,35°		3 „
	2,02	32,37°		4 „
	2,12	32,36°		5 „
	2,37	32,35°		6 „

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	2,58	32,35°		7 Tg.
	2,57	32,35°		8 „
	2,58	32,34°	4,2	10 „
	0,08	32,35°		
	0,51	32,36°		1 „
	0,70	32,37°		2 „
	0,71	32,35°		3 „
	0,72	32,34°		4 „
	0,71	32,35°	4,5	5 „

Tabelle VII.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$KCl, MgCl_2 + 6H_2O$	0,09	32,35°		
	3,21	32,36°		1 Std.
	3,97	32,34°		2 „
	4,23	32,35°		3 „
	4,58	32,35°		4 „
	5,09	32,37°		1 Tg.
	6,23	32,35°		2 „
	7,19	32,38°		3 „
	8,27	32,34°		4 „
	9,01	32,34°		5 „
	9,87	32,35°		6 „
	10,90	32,35°		7 „
	10,93	32,34°		8 „
	10,97	32,35°		9 „
	10,95	32,36°	1,6	10 „
	0,27	32,37°		
	0,89	32,35°		1 Std.
	0,97	32,36°		2 „
	1,19	32,35°		3 „
	1,83	32,34°		1 Tg.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
	1,77	31,37°		2 Tg.
	1,98	32,35°		3 „
	2,01	32,38°		4 „
	2,01	32,35°		5 „
	2,00	32,37°	2,3	6 „
	0,18	32,35°		
	0,74	32,37°		1 Std.
	0,98	32,38°		2 „
	1,09	32,34°		1 Tg.
	1,21	32,36°		2 „
	1,20	32,35°		3 „
	1,21	32,35°		4 „
	1,19	32,37°		5 „
	1,20	31,36°	3,0	6 „
	0,13	32,37°		
	0,48	32,35°		4 Tg.
	0,60	32,34°		9 „
	0,61	32,35°		11 „
	0,77	32,35°		13 „
	0,89	32,36°		16 „
	0,92	32,35°	3,4	19 „

Tabelle VIII.

Zusammensetzung des Salzes	Druck in mm Hg	Temperatur	Wasserverlust d. Salzes in mgr	Druckeinstellung nach
$KCl, MgCl_2 + 6H_2O$	0,02	18,90°		
	0,11	63,50°		1 Std.
	2,65	71,20°		4 „
	3,01	70,90°		1 Tg.
	3,82	71,80°		2 „
	3,90	70,70°		3 „
	4,27	71,20°		4 „
	4,61	71,50°		5 „
	5,36	71,60°		6 „
	5,67	71,10°		7 Tg.
	6,10	71,70°		8 „
	6,40	71,30°		9 „
	6,90	71,60°		10 „
	7,43	71,70°		11 „
	7,98	71,40°		12 „
	8,59	71,60°		13 „
	9,01	71,30°		14 „
	9,92	71,50°	5,6	15 „

V. Ergebnisse.

Aus den Tabellen II und III für Magnesiumsulfat folgt, dass die Dissoziationsspannungen in den von mir untersuchten Fällen innerhalb der Beobachtungsfehler von der äusseren Gestalt der Hydrate unabhängig sind. Nach meinen Versuchen ist auch die relative Dampfspannung der Kristalle und der pulverförmigen Substanz gleich. Bei Verwendung von Kristallen stellt sich die Maximaltension in viel kürzerer Zeit ein als bei pulverisiertem Salz derselben chemischen Zusammensetzung. Durch diese Tatsache findet, wie schon oben angedeutet ist, die Beobachtung C. R. Schulze's ihre Erklärung, dass bei Anwendung der Müller-Erzbach'schen Methode die Kristalle eine höhere relative Spannung zeigen wie pulverisiertes Salz. Diese indirekte Methode zur Bestimmung der Dampfspannung setzt eben voraus, dass die Verdunstung des Kristallwassers der Hydrate und die des reinen Wassers gleichmässig erfolge. Wäre das der Fall, so müsste sich die absolute Dissoziationsspannung bei der barometrischen Methode linear mit der Zeit einstellen. Auch müsste innerhalb einer Hydratstufe und in allen Stadien derselben die maximale Druckeinstellung in gleichen Zeiten

erreicht werden, was ich durch meine Beobachtungen aber nicht bestätigt finde. Dass die Entbindung des Kristallwassers der Hydrate nicht gleichmässig erfolgt, ersieht man auch aus den Tabellen von Müller-Erzbach, am deutlichsten aus der für Magnesiumsulfat, da hier die Temperaturen, auf die Müller-Erzbach überhaupt zu wenig Wert legt, einigermassen konstant sind. Aus dieser Tabelle ersieht man, dass die relative Dampfspannung bei Beginn und am Ende der ersten Hydratstufe bedeutend kleiner ist als in der Mitte; es ist also während des mittleren Stadiums des Entwässerungsprozesses des Heptahydrates eine weit grössere Menge Wasserdampf in derselben Zeit — die Wägungen fanden alle 24 Stunden statt — abgegeben worden als am Anfang und Ende.

Aus der oben erwähnten Tatsache folgt ferner, dass bei Anwendung der Müller-Erzbach'schen Methode „namentlich bei Anwendung von Kristallen die Dampfspannung mit dem Quantum der Substanz" wachsen muss, wie C. R. Schulze beobachtet hat. Dieser führt jedoch diese Erscheinung auf den Umstand zurück, dass „die freie Oberfläche von Kristallen eine grössere ist als die einer pulverförmigen, in einer gleichweiten Röhre befindlichen Substanz".[1])

Um das Verhalten der relativen Dampfspannung bei Temperaturänderung zu ermitteln, wurde in einem Zeitraum von 19 Tagen eine Dampfspannungskurve aufgenommen. Um sicher zu gehen, dass die Maximaltension auch in kurzer Zeit erreicht würde, kamen zum Teil entwässerte Kristalle zur Verwendung, deren chemische Zusammensetzung — $MnSO_4 + 4{,}39\,H_2O$ — nach beendetem Versuch ermittelt wurde.

[1]) Schulze, Wied. Ann. XXXI, 220.

Tabelle IX.

t°	S_2	S_1	S_2/S_1
9,0°	5,63	8,548	0,6586
10,0°	6,18	9,140	0,6761
10,5°	6,48	9,449	0,6858
11,0°	6,80	9,767	0,6962
11,6°	7,17	10,16	0,7057
12,0°	7,41	10,43	0,7105
12,5°	7,72	10,78	0,7162
13,0°	8,06	11,14	0,7235
14,0°	8,74	11,88	0,7357
14,7°	9,20	12,43	0,7401
15,0°	9,42	12,67	0,7435
15,8°	9,95	13,34	0,7459
16,0°	10,10	13,51	0,7476
16,5°	10,47	13,95	0,7505
17,0°	10,81	14,40	0,7507
18,0°	11,53	15,33	0,7521
18,7°	12,03	16,02	0,7509
19,0°	12,21	16,32	0,7482
20,0°	12,94	17,36	0,7454

Die beobachteten Maximaltensionen sind unter S_2 in die Tabelle IX eingetragen; die einzelnen Drucke wurden nach je 24 Stunden abgelesen. Die Werte von S_1 sind die den „Tabellen von Landolt und Börnstein“ entnommenen Maximaltensionen des freien Wassers. Die berechneten relativen Dampfspannungen finden sich in der 4. Spalte. Bei 9° C. beträgt sie 0,6586, steigt allmählich mit der Temperaturzunahme bis zu einem Maximum bei ungefähr 18°, um dann wieder abzunehmen. Es ist also nach meinen Beobachtungen die Behauptung Müller-Erzbach's, dass die relative Spannung mit der Temperaturzunahme stetig wachse, nicht ganz richtig. Ebensowenig kann ich mich mit der Ansicht Schulze's einverstanden erklären, dass die relative Spannung innerhalb eines grossen Intervalles, für Magnesiumsulfat z. B. von 10° bis 80°, eine nahezu konstante Grösse sei, aus der man leicht

die absoluten Dissoziationsspannungen berechnen könne. Führt man die Rechnung wirklich aus, so erhält man Werte, die von den beobachteten um mehrere mm abweichen.

Der Verlauf der Dampfspannungskurve des Pentahydrates von Mangansulfat ist am deutlichsten aus der Kurve auf Tafel V zu erkennen; zum Vergleich habe ich die Dampfspannungskurve für reines Wasser nach den Tabellen von Landolt und Börnstein mit eingezeichnet. Bei niedrigeren Temperaturen verlaufen beide Kurven fast parallel, ungefähr von 18° an nimmt aber die Maximaltension des reinen Wassers sehr schnell zu, während die Kurve für Mangansulfat fast eine gerade Linie ist. Das Verhältnis der Ordinaten d. h. die relative Spannung, wird dann wieder kleiner.

Beim Mangan- und Magnesiumsulfat nehmen die Dissoziationsspannungen diskontinuierlich ab; beim Kaliumhydroxyd dagegen erfährt dieselbe beim Uebergang zu einem wasserärmeren Hydrat ausser einer sprungweisen Aenderung noch eine kleine kontinuierliche Abnahme.

C. R. Schulze hat bei der Untersuchung des Zinksulfates die Beobachtung gemacht, dass bei Anwendung grösserer Mengen „erst die obersten Partien des Salzes vollständig verwittern, noch ehe die unteren irgendwelchen Wasserverlust erlitten haben, was man auch daraus ersehen kann, dass die unteren Kristalle noch vollständig durchsichtig oder ihr ursprüngliches Aussehen haben, während die obersten Schichten bereits vollständig oder wenigstens ziemlich stark verwittert sind. Allmählich schreitet die Verwitterung nach der Tiefe vor, und zwar rückt das Wasser der unteren Schichten in dem Masse nach oben, als die oberen Partien nicht mehr imstande sind, diejenigen Wassermengen zu liefern, die unter den gegebenen Bedingungen zur Verdunstung gelangen“. Diese Erklärung des Verwitterungsprozesses scheint mir nicht zutreffend zu sein, denn danach ist das Auftreten der verschiedenen Dissoziationsspannungen ganz unerklärlich, ja geradezu unmöglich. Dass die oberen Schichten des Salzes zuerst Verwitterungserscheinungen zeigen, hatte ich bei der Untersuchung einer grösseren Menge von Kristallen

des Mangansulfates auch bemerkt. Aber nachdem nur wenige mgr Wasser entzogen waren, zeigten auch die untersten Schichten bereits Verwitterungserscheinnngen. Ich untersuchte daraufhin eine grössere Menge Magnesiumsulfat, das mir wegen der vielen Hydratstufen zur Aufklärung dieses Vorganges besonders geeignet schien; dazu wurde an Stelle des Gefässes S eine Glasröhre von ungefähr 1 cm Durchmesser benutzt. Sobald die obersten Schichten zu einer vollständig undurchsichtigen Masse verwittert waren, und die unteren Schichten anfingen, Verwitterungserscheinungen zu zeigen, trennte ich die verwitterte Schicht vorsichtig ab und bestimmte den Kristallwassergehalt derselben einerseits aus der Einstellung der Maximaltension, andrerseits durch Wägen. Es ergab sich übereinstimmend, dass das verwitterte Salz noch aus Heptahydrat bestand. Daraus ergibt sich, dass die Erklärung des Verwitterungsprozesses von C. R. Schulze nur für eine Hydratstufe, aber nicht für die gesamte Menge des Salzes gilt.

Auf Grund meiner Beobachtungen bin ich zu der Ansicht gekommen, dass das wasserärmere Hydrat nicht in allen Fällen als selbständiges Molekül neben dem wasserreicheren existieren kann. Bei den untersuchten Sulfaten könnte man ein Gemenge von mehreren Hydraten annehmen; beim Kaliumhydroxyd dagegen liesse sich durch diese Annahme der kontinuierliche Uebergang nicht erklären. Nimmt man jedoch an, dass beim Uebergang zu einem wasserärmeren Hydrat eine Umlagerung der Moleküle stattfindet, so fände dadurch diese auffallende Erscheinung beim Kaliumhydroxyd ihre Erklärung. Die konstanten Uebergangsdrucke können dann durch den langsamen Verlauf der molekularen Umlagerung hervorgerufen sein.

Man könnte vielleicht annehmen, die beobachteten konstanten Zwischendrucke beim Kaliumhydroxyd wären dadurch bedingt worden, dass die Wasserreste des höheren Hydrates nicht ausreichten, den Raum mit Wasserdampf von der konstanten Spannung des höheren Hydrates zu erfüllen. Wäre das der Fall, dann könnte aber nur ein Zwischendruck auftreten und nicht mehrere, wie tatsächlich beobachtet wurde;

denn dann ist es unerklärlich, dass das Wasser nicht schon während der ersten Druckeinstellung verdunstet ist und die Tension vermehrt hat. Ferner ist gegen diese Annahme einzuwenden, dass ungefähr 1,4 mgr Wasserdampf genügten, um eine konstante Einstellung von 2,09 mm Hg zu bewirken. Während der einzelnen Uebergänge sind aber mehrere mgr Wasser vom Phosphorpentoxyd aufgenommen worden; diese hätten also sicher hingereicht, den Apparat mindestens noch einmal mit Wasserdampf von konstanter höheren Spannung zu erfüllen.

Die Haloidsalze Kainit und Carnallit geben bei einer Temperatur von 30° bis 40° kein Kristallwasser ab; es lässt sich daher bei dieser Temperatur keine Dissoziationsspannung feststellen. Bei 70° erfolgt die Wasserabgabe sehr langsam und linear mit der Zeit. Diesen Salzen scheint also keine konstante Dissoziationsspannung zu entsprechen.

VI. Zusammenfassung der Resultate.

1. Die Dissoziationspannung ist beim Magnesiumsulfat von der äusseren Gestalt der Hydrate unabhängig.
2. Die relative Dampfspannung ist beim Mangansulfat nicht konstant.
3. Die Dissoziationsspannungen nehmen beim Mangan- und Magnesiumsulfat sprungweise ab.
4. Beim Kaliumhydroxyd erfährt die Dissoziationsspannung ausser einer sprungweisen Aenderung noch eine kontinuierliche Abnahme.
5. Bei den Haloidsalzen Kainit und Carnallit konnte in dem Temperaturintervall von 30° bis 70° C. keine konstante Dissoziationsspannung nachgewiesen werden.

Herrn Geheimen Regierungrat Prof. Dr. **E. Dorn** möchte ich hiermit für die gütige Anregung zu dieser Arbeit und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung meinen ergebensten Dank aussprechen.

Herrn Privatdozenten Dr. **A. Wigand** sage ich ebenfalls Dank für die mir erteilten Ratschläge.

Lebenslauf.

Geboren bin ich, Hermann Wilhelm Bolte, am 18. April 1888 zu Rinteln a. W., Kreis Grafschaft Schaumburg, als Sohn des Landwirts August Bolte und seiner Ehefrau Anna geb. Seiffert. Ich bin evangelischer Konfession und preussischer Staatsangehörigkeit. Den Elementarunterricht empfing ich auf der Bürgerschule zu Rinteln; dann besuchte ich das Königliche Gymnasium daselbst, das ich Ostern 1907 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Ich widmete mich darauf dem Studium der Mathematik, Physik, Chemie und Philosophie an den Universitäten Jena, Berlin, Marburg und Halle-Wittenberg.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

in Jena: Eucken, Haussner, Knorr, Reich, Thomae, Winkelmann,

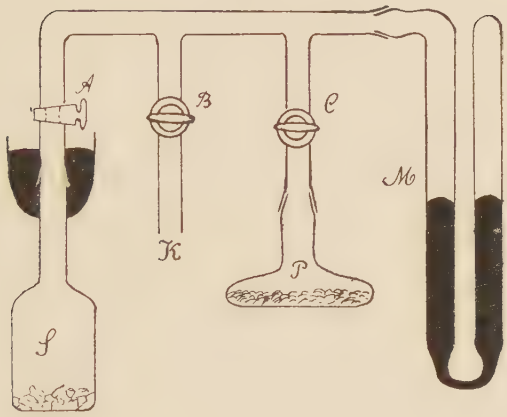
in Berlin: Börnstein, Hettner, Köbner, Lehmann-Filhes, Pfleiderer, Schuberg, Schwarz, Wehnelt, Werner, Zscharnack,

in Marburg: Bauer, Feussner, Hensel, Jung, Natorp, Neumann, Richarz, Schaum, Schwantke, Zincke,

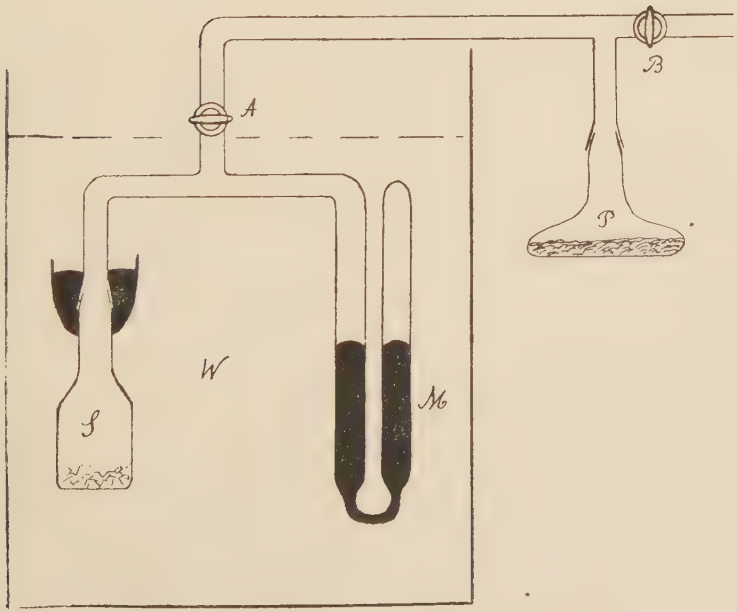
in Halle: Boeke, Cantor, Dorn, Fries, Gutzmer, Lütgert, Menzer, Martiny, Stammler, Uphues, Wangerin, Wigand.

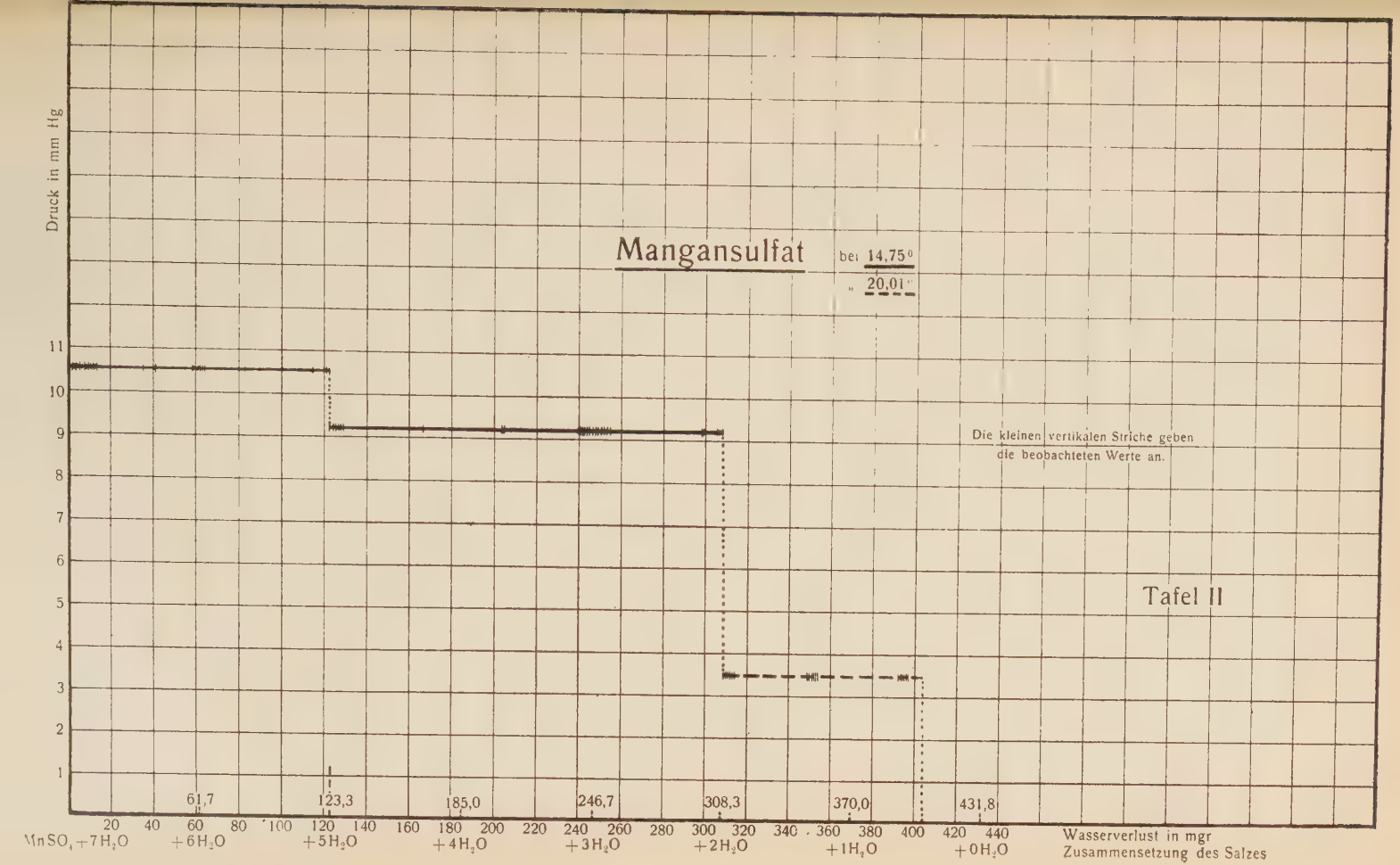
Tafel I.

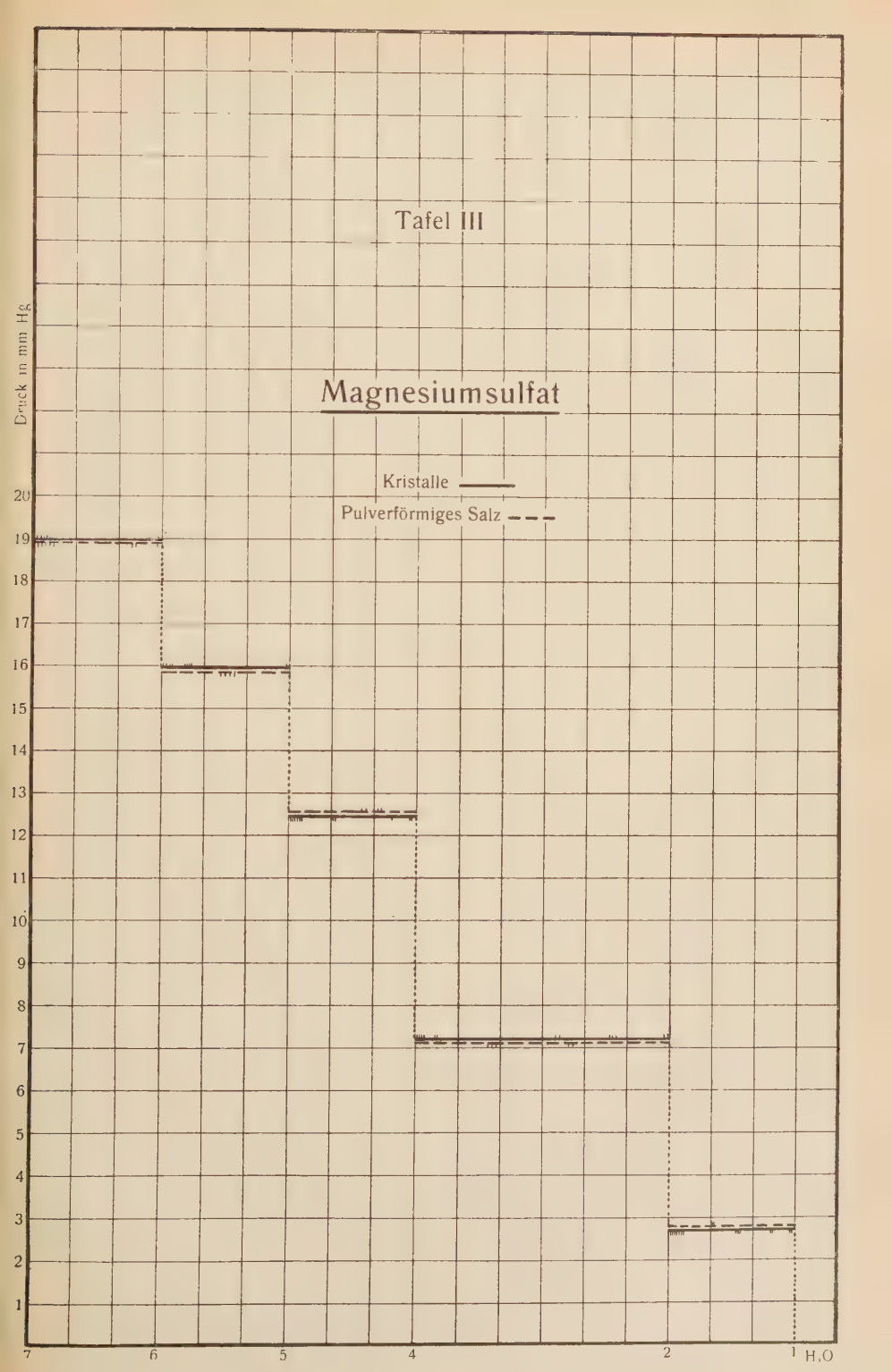
Figur 1.



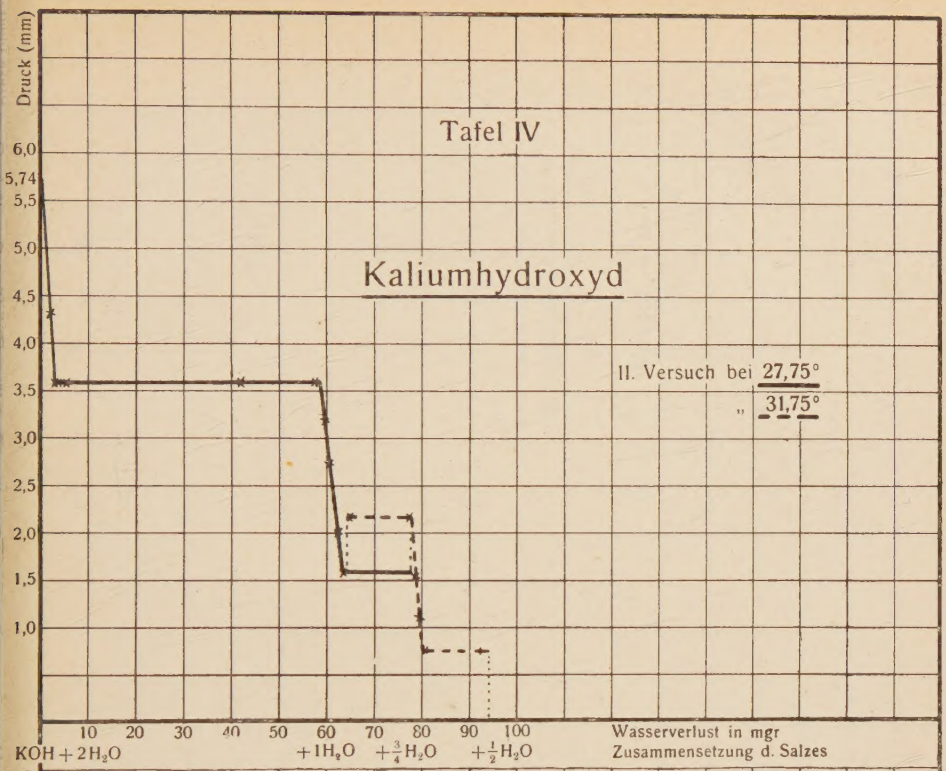
Figur 2.

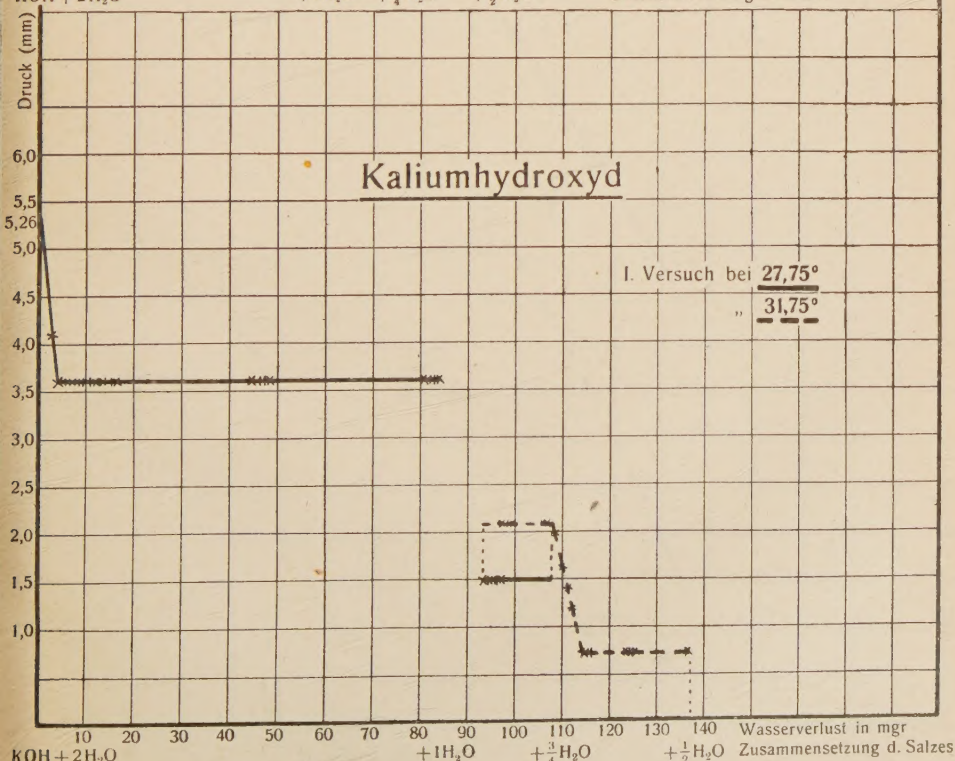


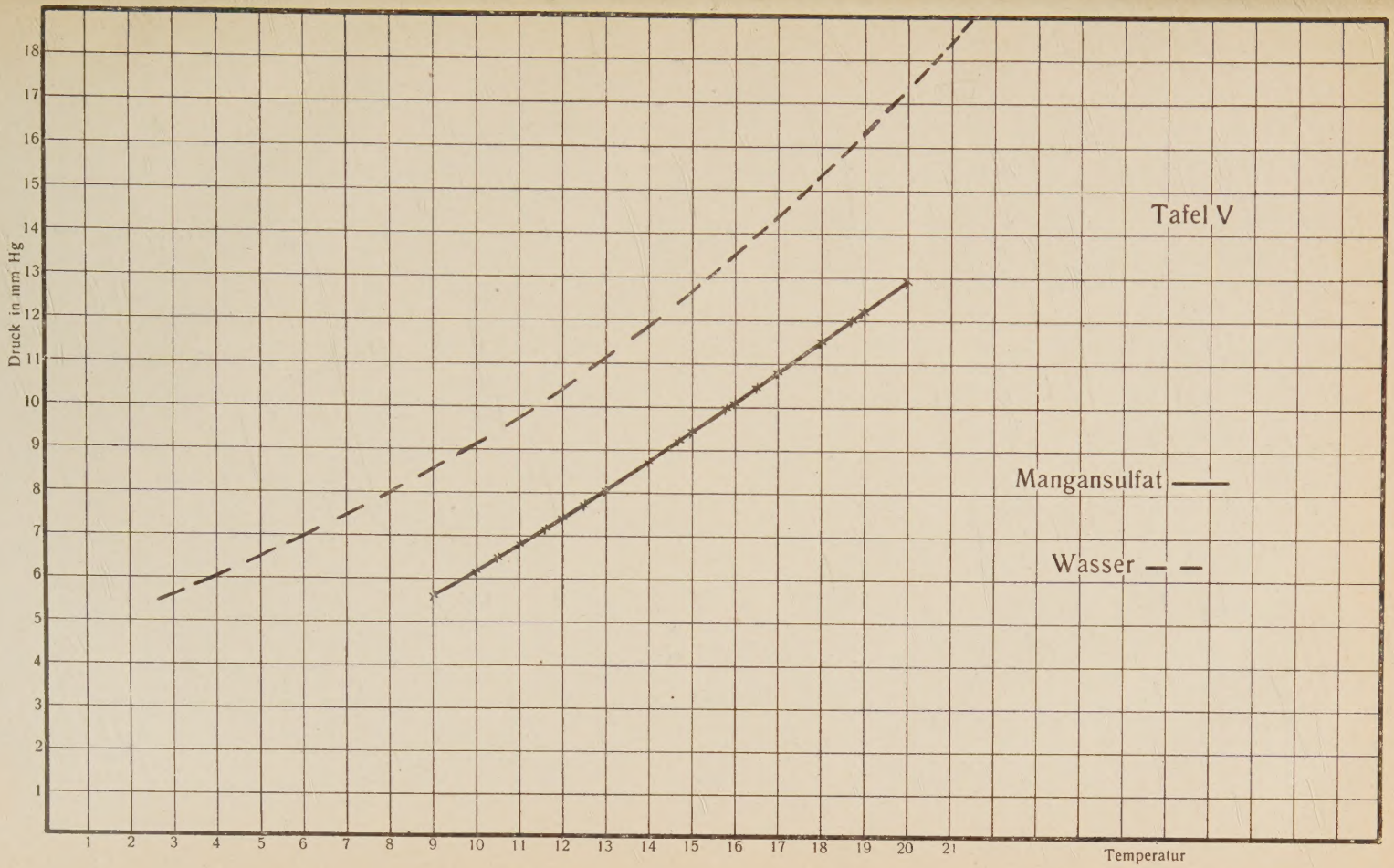

Druck in mm Hg
Mangansulfat
bei 14,75°
" 20,01°
Die kleinen vertikalen Striche geben die beobachteten Werte an.
Tafel II
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
61,7
123,3
185,0
246,7
308,3
370,0
431,8
20 40 60 80 100 120 140 160 180 200 220 240 260 280 300 320 340 360 380 400 420 440
MnSO4 + 7H2O
+ 6H2O
+ 5H2O
+ 4H2O
+ 3H2O
+ 2H2O
+ 1H2O
+ 0H2O
Wasserverlust in mgr
Zusammensetzung des Salzes


Tafel III
Magnesiumsulfat
Kristalle
Pulverförmiges Salz
Druck in mm Hg
20
19
18
17
16
15
14
13
12
11
10
9
8
7
6
5
4
3
2
1
7
6
5
4
2
1
H₂O

Tafel IV


Druck (mm)
6,0
5,74
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
Kaliumhydroxyd
II. Versuch bei 27,75°
" 31,75°
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100
Wasserverlust in mgr
KOH + 2H2O
+1H2O
+¾H2O
+½H2O
Zusammensetzung d. Salzes


Druck (mm)
6,0
5,5
5,26
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
2,0
1,5
1,0
Kaliumhydroxyd
I. Versuch bei 27,75°
" 31,75°
10 20 30 40 50 60 70 80 90 100 110 120 130 140
Wasserverlust in mgr
KOH + 2H2O
+1H2O
+¾H2O
+½H2O
Zusammensetzung d. Salzes


Tafel V
Druck in mm Hg
Temperatur
Mangansulfat
Wasser
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21
1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18